

一种新的 C_2 -对称联芳香化合物的合成

许遵乐 罗学东^{**} 黄文洪

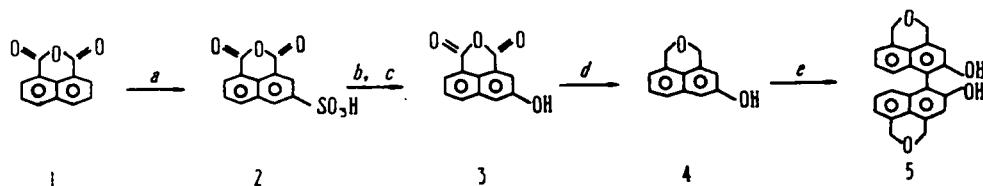
(中山大学化学系, 广州 510275)

摘 要 由 1,8-萘二甲酸酐出发, 经磺化、碱融、硼氢化锂还原和三氯化铁氧化偶合 4 步反应合成新的 C_2 -对称联芳香化合物 *dl*-5,5'-二羟基-6,6'-联-1H,3H-萘(1,8-cd)吡喃。

关键词 C_2 -对称联芳香化合物, 硼氢化锂还原, 氧化偶合反应

分类号 O621.3

近年来, 各国学者在轴不对称联芳香化合物的合成及应用方面的研究成果不断拓展。引人注目的是由 Cram 成功的设计合成一系列含有轴不对称联芳香基团的手征性冠醚及其类似物, 在主宾化学及立体选择合成方面取得令人振奋的成就⁽¹⁾。目前, 应用得较多的手性诱导联芳香单元是 1,1'-联萘类化合物⁽²⁾。我们在此前的论文中也报导了多种合成光学活性 1,1'-联-2-萘酚的方法⁽³⁻⁶⁾。本文报导一种新的 C_2 -对称联芳香化合物, *dl*-5,5'-二羟基-6,6'-联-1H,3H-萘(1,8-cd)吡喃(5)的合成。



a. 发烟 H_2SO_4 , 170 C, 6h; b. KOH, 220 C, 1h; c. 稀 H_2SO_4 ;

d. $LiBH_4$, $BF_3 \cdot Et_2O$, $(MeOCH_2CH_2)_2O$, r. t., 3h; e. $FeCl_3$, CH_3CN , 回流 1.5h

由于在 5 中引入了氢化吡喃结构单元, 预计这一化合物将出现有异于一般联芳香化合物的性质。

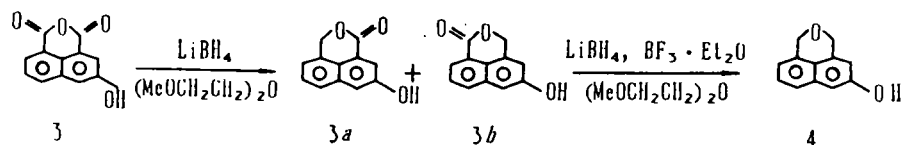
1 结果与讨论

用 1,8-萘二甲酸酐作起始原料, 按文献⁽⁷⁾的合成方法, 经磺化、碱融和酸化制备 3-羟基-1,8-萘二甲酸酐(3)。

收稿日期: 1993-01-05

* 国家自然科学基金资助的课题 ** 1992 年本校本科毕业生

化合物 3 用硼氢化锂·三氟化硼在 2-甲氧基乙醚溶剂中还原,可顺利的以 75% 的产率得到 5-羟基-1H,3H-萘(1,8-cd)吡喃(4)。从 TLC 跟踪发现,这一还原过程是分两步进行的,首先生成部分还原的内酯(3a 和 3b),然后进一步还原为 4(如下式)。



当改用 $\text{NaBH}_4 + \text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 作还原剂时,还原反应只停留在生成 3a, 3b 的内酯阶段。

使用 FeCl_3 作氧化偶合试剂,在乙腈溶剂中,化合物 4 可顺利的发生芳香-芳香偶合反应,以 60% 的产率获得双分子氧化偶合产物 *dl*-5,5'-二羟基-6,6'-联-1H,3H-萘(1,8-cd)吡喃 5。

5 的立体选择合成及拆分工作在进行中。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器: 溶剂 2-甲氧基乙醚需经干燥处理,其他均为化学纯试剂。熔点用毛细管法测定,温度计未经校正; $^1\text{H-NMR}$ 用 FX-90Q 核磁共振仪测定;质谱用 ZAB-HS 高分辨色-质联用仪测定;红外光谱用 Nicolet-5DX 红外光谱仪,用 KBr 压片法测定。

2.2 3-羟基-1,8-萘二甲酸酐 3 的制备 按文献[7]方法,所得 3-磺酸-1,8-萘二甲酸酐(2)产率 74%, m. p. 248~250 C (文献值^[7], 249~251 C)。化合物 2 经碱融后酸化,用乙酸重结晶,制得淡黄色针状晶体,产率 79%, m. p. 278.5~280 C (文献值^[7] 279~281 C)。

2.3 5-羟基-1H,3H-萘(1,8-cd)吡喃 4 的制备 将 2.14g (10mmol) 化合物 3 溶于 10ml 2-甲氧基乙醚中,另将 0.87g (40mmol) LiBH_4 溶于 15ml 2-甲氧基乙醚。在水浴和搅拌下,将以上制得的 LiBH_4 溶液滴加入 3 的溶液中(约 30min)。及后再将由 8ml $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 和 8ml 2-甲氧基乙醚配成的溶液滴加到以上反应混合物中(约 30min)。此混合物在室温下搅拌反应 3h (TLC 跟踪至反应完全)。加入 10ml 2mol/L 盐酸和 60ml 水,然后用乙酸乙酯提取 (20ml \times 5),有机相用 0.5mol/L NaOH 溶液反萃取 (20ml \times 3),合并碱萃取液,用 4mol/L 盐酸酸化至 pH=2,搅拌 15min 后抽滤,所得微黄色粗产物用乙酸乙酯/石油醚重结晶,得无色棱柱状晶体 1.40g,产率 75.3%, m. p. 129~130.5 C; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS) δ (ppm) 4.88, 4.92 (2s, 4H, ArCH_2O), 6.63~7.30 (m, 5H, ArH); MS, (m/z) 186 (M^+ , 50), 170 ($\text{M}^+ - \text{O}$), 158 ($\text{M}^+ - \text{CO}$), 58 (100); IR (KBr) (cm^{-1}); 3212, 1616, 1384, 1265, 1168, 1061, 977, 913, 836; 元素分析: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$, 计算值: C% 77.40, H% 5.41, 测得值 C% 77.21, H% 5.58。

2.4 *dl*-5,5'-二羟基-6,6'-联-1H,3H-萘(1,8-cd)吡喃 5 的制备: 将 0.75g (4mmol) 化合物 4 溶于 10ml 乙腈中,加入 1.10g (5mmol) $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,在水浴上加热回流 1.5h,蒸去 5ml 溶剂,加入 20ml 2mol/L 盐酸,于 90 C 加热 30min。放置冷却后抽滤,所得黄色粗产物用 30g 硅胶 (60~100 目) 作柱层析,乙酸乙酯/石油醚作洗脱剂,得近无色晶体 0.45g,产率 60.8%, m. p. >300 C; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6/\text{TMS}$), δ (ppm) 4.99, 5.04 (2s,

8H, ArCH₂O), 7.04 (s, 2H, ArH - 4), 6.76 - 7.13 (m, 6H, ArH); MS (*m/z*), 370 (M⁺, 55), IR_{Max}^{KBr} (cm⁻¹) 3430, 1609, 1384, 1173, 1068, 920. 元素分析, C₂₄H₁₈O₄, 计算值 C%, 77.82, H%4.90, 测得值 C%77.68, H%5.08.

参 考 文 献

- 1 Cram D J, Kyba E P, Gokel G W, *et al.* Host-Guest Complexation. 7. The Binaphthyl Structural Unit in Host Compounds. *J Org Chem*, 1977, 42(26):4173
- 2 Salvadori P, Rosini C, Franzini L, *et al.* Synthesis and Applications of Binaphthyl C₂-Symmetry Derivatives as Chiral Auxiliaries in Enantioselective Reactions. *Synthesis*, 1992, (6):503
- 3 许遵乐, 黄文洪, 邹亮等. 轴不对称联芳香化合物的研究 1. 用 2-氨基-1-丁醇拆分磷酸-氢-1, 1'-联-2, 2'-萘酚. *有机化学*, 1985, 5(6):475
- 4 许遵乐, 黄文洪, 涂敬仁等. 轴不对称联芳香化合物的研究 4. 光学纯的 1, 1'-联-2-萘酚烷基醚的简便合成方法. *中山大学学报(自)*, 1987, (2):26
- 5 许遵乐, 涂敬仁, 黄文洪等. (+)-和(-)-1, 1'-联-2-萘酚的立体选择合成. *中山大学学报(自)*, 1988, (2):106
- 6 许遵乐, 石中平, 黄文洪等. 旋光性 1, 1'-联-2-萘酚的制备方法. 专利号 ZL89104851.0
- 7 Brown R F C, Coulston K J, Eastwood F W *et al.* Detection of the 1, 2-Didehydronaphthalene to 1H-Indenylidene-carbene Rearrangement by Intramolecular Trapping in a Flash Vacuum Pyrolytic Reaction. *Aust J Chem*, 1987, 40, (1):107

Synthesis of a New C₂-Symmetric Biaryl Compound

Xu Zunle* Luo Xuedong Huang Wenhong

Abstract A new binaphthyl C₂-symmetry compound -dl-5, 5'-dihydroxy-6, 6'-bi-1H, 3H-naphthylene (1, 8-cd)pyran was synthesized from 1, 8-naphthalic anhydride in four steps.

Keywords binaphthyl C₂-symmetry compound, Lithium borohydride reduction, oxidation coupling reaction

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275